# Über α-o-Anisidopropionsäure

## und Derivate derselben.

Von der technischen Hochschule zu München

zur

**Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur) genehmigte Dissertation.**

Referent: Hr. **Prof. Dr. Lipp**; Korreferent: Hr. **Prof. Dr. Schultz.**

Vorgelegt von

**Robert Wimmer**

aus München.

[1901]

# Über α-o-Anisidopropionsäure

## und Derivate derselben.

Von der technischen Hochschule zu München

zur

**Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur) genehmigte Dissertation.**

Referent: Hr. **Prof. Dr. Lipp**; Korreferent: Hr. **Prof. Dr. Schultz.**

Vorgelegt von

**Robert Wimmer**

aus München.

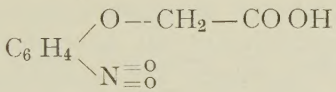
Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule München ausgeführt.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Lipp für die mir erteilten wertvollen Ratschläge, sowie für das so wohlwollende Entgegenkommen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0100

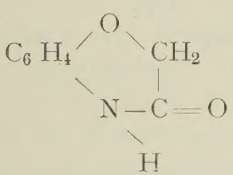
Fritzsche (Journ. f. pract. Chemie 1879 XX. 288) hat die aus o-Nitrophenol und Monochloressigsäure entstehende Verbindung:



reduziert und dabei ein Produkt von der Formel $C_8H_7NO_2$ erhalten, das wohl aus der zunächst gebildeten Amidoverbindung durch Wasseraustritt entstanden ist.

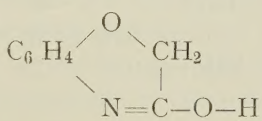
Duparc (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 20.1942) versuchte später die Konstitution dieser Verbindung genauer aufzuklären, allein seine Versuche führten zu keiner sicheren Entscheidung; es konnte das Anhydrid nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

I.



oder

II.



Duparc stellte weiter fest, dass durch Destillation mit Zinkstaub ein Atom Sauerstoff herausgenommen wird.

v. Miller und Kinkelin (Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22.1717) destillierten, unabhängig von den obigen Versuchen Duparc's, die ihnen entgangen zu sein scheinen, nochmals das von Fritzsche erhaltene Anhydrid mit Zinkstaub, in der Absicht, auf diese Weise zu einem Morpholinabkömmling zu gelangen, nämlich zu Phenmorpholin, welches kurze Zeit darauf von Knorr (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 22.2096) beschrieben und auf

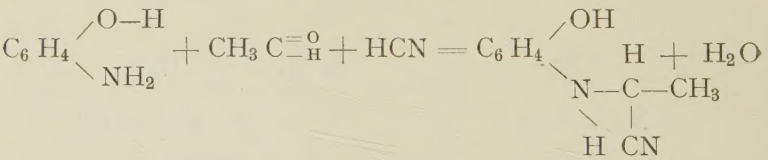
anderem Wege dargestellt wurde. Die Versuche v. Miller's und Kinkelin's liessen die Frage offen, ob dabei wirklich ein Morpholinabkömmling entstehe.

Das von Fritzsche dargestellte Anhydrid ist als erstes Oxazinderivat zu betrachten oder als ein Derivat des Phenmorpholins, welches an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom enthält, und man könnte es auch als ein Phenmorpholon bezeichnen.

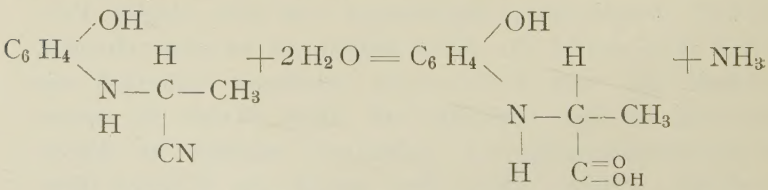
Vom o-Amidophenol ausgehend war zu erwarten, dass man durch Kondensation mit Acetaldehyd, Anlagern von Blausäure und Überführen des entstandenen Nitrils in die entsprechende Säure zu einem homologen Phenmorpholon gelange, welches aber die Ketogruppe dem Ringsauerstoff benachbart enthält.

Auf Anregung des Hrn. Prof. v. Miller unternahm ich die Ausführung dieser Versuche, die im folgenden genauer beschrieben werden mögen.

Durch Acetaldehydkondensation und Blausäureanlagerung an o-Amidophenol sollte das entsprechende Nitril erhalten werden:

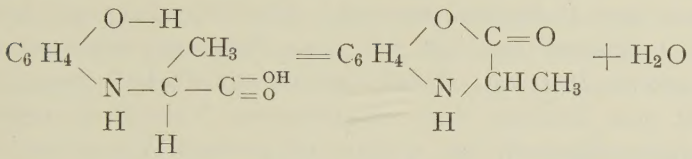


Von demselben konnte man voraussetzen, dass es gemäss den Untersuchungen v. Millers und Plöchls (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 25.2020), durch Verseifung in die entsprechende Säure übergeführt werde.



Durch Wasserabspaltung aus der entstandenen Säure

sollte man dann zu einem Phenmorpholinabkömmling gelangen:



Das Endprodukt wäre also Methylphenmorpholon.

Während obige Versuche im Gange waren, erhielt Bischoff (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 30.2926) bei der Einwirkung von $\alpha$-Brompropionsäureaethylester auf o-Amidophenol einen Körper von der Zusammensetzung eines Methylphenmorpholons, von dem er nur sehr wenige Eigenschaften anführt und auch nicht sicher feststellte, ob er thatsächlich eine Verbindung dieser Art erhalten hatte.

## Versuche zur Darstellung des Nitrils.

10 gr o-Amidophenol wurden in Äther suspendiert mit $4\frac{1}{2}$ gr konz. Blausäure versetzt und dazu unter Eiskühlung 4 gr Acetaldehyd tropfenweise durch einen Tropftrichter zugeführt. Die Mischung wurde längere Zeit stehen lassen und dann in eine Kristallisierschale herausgegossen und der Äther abgedunstet. Dabei blieb eine dicke dunkelbraune schmierige Masse zurück, welche auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Nochmaliges Durchführen des Versuches ergab auch bei langsamerem Arbeiten das gleiche Resultat. Durch Umkristallisieren daraus ein reines Produkt zu erhalten, war vollständig ausgeschlossen. Die weiteren Versuche wurden mit der schmierigen Masse, die jedenfalls das erwartete Nitril enthielt, fortgesetzt, da vielleicht durch Verseifung desselben eine fassbare Säure erhalten werden konnte.

## Versuch zur Darstellung der Säure.

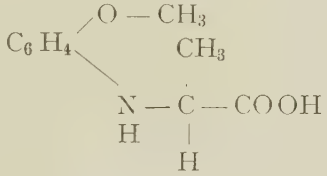
Die Verseifung des unreinen Nitrils zur Säure wurde nach drei Methoden versucht. Die Verseifung mit konz. Schwefelsäure und die mit konz. Salzsäure lieferten ein negatives Resultat. Beim Versuch mit alkoholischem Kali trat zum Zeichen einer eingetretenen Verseifung starker Ammoniakgeruch auf, woraus mit grosser Wahrscheinlichkeit folgt, dass beim vorhergehenden Versuche wirklich das Nitril entstanden ist. Diese Verseifung durch Kochen am Rückflusskühler dauerte nahezu zwei Stunden. Das Endprodukt wurde mit Essigsäure neutralisiert, um dadurch die entstandene Säure auszufällen. Es wurde ein braungefärbter flockiger Niederschlag erhalten, der auch unterm Mikroskop vollständige amorphe Beschaffenheit aufwies. Auch viele Kristallisationsversuche mit Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton erwiesen sich erfolglos. Das amorphe Produkt lieferte sowohl eine Nitrosoverbindung als auch einen Acetylabkömmling, die aber nicht im analysenreinen Zustande erhalten werden konnten.

Diese Misserfolge bei der Acetaldehydkondensation liessen mich auch auf den Versuch kommen, mit Benzaldehyd zu kondensieren, da die aromatischen Aldehyde bekanntlich bessere Erfolge erzielen lassen als die der Fettreihe. Das hiebei erhaltene Nitril bildete gleichfalls eine schmierige Masse. Daraus wurde durch Verseifen mit alkoholischem Kali eine zwar beinahe rein weisse Säure erhalten, die jedoch auch vollständig amorph und nicht umkristallisierbar war. Die leichte Zersetzbarkeit der entstehenden Verbindung zeigte sich durch Auftreten von Benzaldehydgeruch, und dieselbe liess auch alle angestellten Versuche scheitern. Auf diesem Wege hätte man zu einem Phenylphenmorpholon gelangen sollen.

In einem weiteren Versuche wurde die Base gewechselt, da o-Amidophenol ein sehr leicht veränderlicher Körper ist. Die entsprechenden Versuche führte ich mit dem beständigeren Methyläther, dem o-Anisidin, durch. Wenn

dabei die reine Säure gewonnen werden kann, so ist zu erwarten, dass durch Abspaltung der Methylgruppe das Methylphenmorpholon erhalten werde. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Verbindungen mögen später beschrieben werden. Im folgenden seien zunächst die Versuche der Methylabspaltung zum Zwecke der Phenmorpholondarstellung erwähnt.

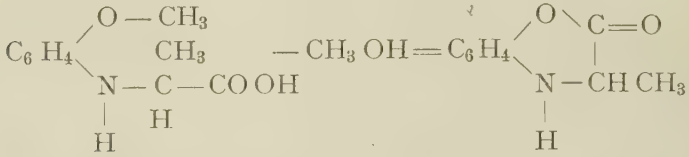
Durch Acetaldehydkondensation und Blausäureanlagerung an o-Anisidin, Verseifung des entstandenen Nitrils war ich zur reinen $\alpha$-o-Anisidopropionsäure gekommen, welcher die folgende Formel zukommt:



Durch Methylabspaltung oder Ersetzung des Methyls durch Wasserstoff wollte ich zu der vorher erwarteten Säure gelangen. Diese Abspaltung wurde auf drei verschiedene Wege versucht. Der erste Versuch wurde durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° im geschlossenen Glasrohre (Schiessofen) durchgeführt. Beim Abschmelzen der Spitze entwich pfeifend ein Gas, welches mit blaugrüner Flamme verbrannte und daher wohl Chlormethyl war. Es ist also wirklich Methyl abgespalten worden, und als Endprodukt sollte die gesuchte Säure, oder, was wahrscheinlicher ist, durch eingetretene Wasserabspaltung der Phenmorpholonabkömmling resultieren. Beim vorsichtigen Neutralisieren mit Soda wurde ein bräunlich gefärbter flockiger Niederschlag gefällt, der denselben Geruch und dasselbe Aussehen, als wie der durch Verseifung des Nitrils von o-Amidophenol erhaltene aufwies; ein anderer Körper liess sich daraus nicht isolieren.

Der zweite Versuch, die Abspaltung des Methyls mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel (M. H. 6, 989) zu bewirken, ergab genau das gleiche Resultat.

Die dritte Art der Methylabspaltung wurde mit konz. Schwefelsäure versucht, wobei durch Austritt von Methylalkohol Methylphenmorpholon entstehen könnte.



Die Anisidopropionsäure wurde zu diesem Zwecke mit viel konz. Schwefelsäure versetzt und längere Zeit stehen lassen. Ferner wurde sie auch in einem zweiten Versuche mit Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erhitzt. Hierauf wurde in beiden Fällen mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht. Eine Fällung fand dabei nicht statt; jedoch trat der Geruch von Methylalkohol auf. Es musste daher eine Reaktion in dem erwarteten Sinne stattgefunden haben. Auch Äther löste aus der alkalischen Lösung nichts auf. Ferner wurde versucht, durch Wasserdampf eine etwa entstandene Base überzutreiben. Das Destillat war schwach alkalisch und zeigte einen nach Piperidin erinnernden Geruch. Mit Salzsäure abgedampft blieb in sehr geringer Menge ein weisses Salz zurück, welches sich durch Alkalien wieder in den nach Piperidin riechenden Körper spaltete. Ob letztere Verbindung etwa das gesuchte Methylphenmorpholon darstellt, konnte wegen der sehr geringen Ausbeute mit Sicherheit nicht ermittelt werden.

Ist somit das zunächst gesteckte Ziel nicht erreicht worden, so ergab doch die Untersuchung nach anderer Richtung manches interessante Resultat. Die dabei erhaltenen Verbindungen waren bis jetzt noch nicht bekannt und sollen im folgenden genauer beschrieben werden.

Um die gewonnene α-o-Anisidopropionsäure als solche vollständig zu identifizieren, wurde sie auch noch nach einem anderen Verfahren dargestellt. Sie wurde nämlich auf folgende zwei Wege erhalten:

1. Aus der Schiff'schen Base des Acetaldehyds mit

o-Anisidin durch Blausäureanlagerung und Verseifung zur Säure nach v. Miller und Plöchl (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 25.2020).

2. Durch Einwirkung von o-Anisidin auf α-Monobrompropionsäure nach den ähnlichen Versuchen von Schwebel (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 10.2046), Vater (Journ. f. prakt. Chemie 29.208), Bischoff und Hausdörffer (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 25.2282) mit Monochloressigsäure.

Dabei ergaben sich nach beiden Verfahren völlig identische Produkte, was in Anbetracht einiger Beobachtungen, die in letzterer Zeit im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, von grösserer Bedeutung ist. Entgegen der Erwartung hatte es den Anschein, als würden sich nach diesen beiden Methoden gleich zusammengesetzte Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften gewinnen lassen. So stimmt die von Sieber (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 31.2715) im hiesigen Laboratorium nach dem ersten Verfahren dargestellte p-Toluidoessigsäure nicht überein mit der p-Toluidoessigsäure, welche von verschiedenen Forschern nach dem zweiten Verfahren erhalten wurde. (P. J. Meyer, Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 8.1158, 14.1323; Schwebel, Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 10.2047, Bischoff und Hausdörffer, Ber. 25.2282.)

Diese Abweichungen geben Veranlassung zur Vermutung, ob nicht etwa Stereoisomerie vorliege. Wie schon hervorgehoben, ist nach beiden Verfahren ein und dieselbe Anisidopropionsäure erhalten worden, so dass für diesen Fall eine Isomerie ausgeschlossen ist. Auch andere ähnliche Versuche, die mit α-Monobrompropionsäure im hiesigen Laboratorium nach meinen Erfahrungen durchgeführt wurden, ergaben ganz gleiche Resultate.

# α-o-Anisidopropionsäure.

## I. Darstellung der Säure nach dem ersten Verfahren.

### A. Darstellung des Anhydroacetaldehyd-o-Anisidins resp. der Diphenaminverbindung des o-Anisidins.

Die Darstellung dieser Verbindung wurde anfänglich übergangen und sofort das Nitril unter gleichzeitiger Blausäureeinwirkung darzustellen versucht. Erst später wurde versucht, auch das Zwischenprodukt bei dieser Darstellung festzuhalten. Dabei hat sich nun die interessante Thatsache ergeben, dass in diesem Falle nicht die erwartete Anhydroverbindung entsteht, sondern eine Diphenaminverbindung, die beständiger ist, als wie die von Eibner (Liebig's Annalen 302) geschilderten analogen Verbindungen. Ein gleicher Fall ist schon im Trichloräthylidendiphenamin bekannt, welches sich durch Kondensation von Anilin mit Chloral bildet. Neu ist, dass die Entstehung der Diphenaminverbindung nicht an einen substituierten Aldehyd und das Verhältnis von Amin zu Aldehyd an 2:1 gebunden ist. Der Versuch wurde auf folgende Weise durchgeführt:

Da ich zuerst die Anhydroverbindung gemäss den Schiff'schen Basen erhalten wollte, so war das angewandte Verhältnis: 1 Amin zu 1 Aldehyd. 10 gr o-Anisidin in ätherischer Lösung wurde unter Eiskühlung mit 3 gr (etwas mehr als die berechnete Menge) Acetaldehyd tropfenweise versetzt und einige Stunden stehen lassen. Das Reaktions-

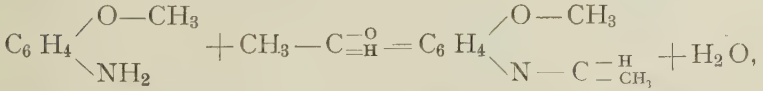
produkt wurde sodann in eine Kristallisierschale gegeben und der Äther abgedunstet. Dabei schieden sich schwach rosa gefärbte weisse Nadeln aus, welche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Die Nadeln waren dann rein weiss, glas-seidenglänzend, schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Äther, löslich in Acetaldehyd und sehr leicht löslich in Chloroform. Aus der Chloroformlösung lässt sich die Verbindung leicht durch Zugabe von Alkohol rein im pulvrigen Zustande ausfällen. Umkristallisieren lässt sie sich auch aus warmem, alkoholhaltigem Wasser, doch muss das Erwärmen sehr vorsichtig geschehen, weil bei höherer Temperatur sehr leicht Zersetzung in Amin und Aldehyd eintritt. Die spiessigen durchsichtigen Kryställchen schmelzen glatt bei 103° ohne Zersetzung. An der Luft ist die Verbindung nicht ganz beständig; sie färbt sich allmählich rosabraun und zeigt Aldehydgeruch.

Stickstoffbestimmungen in der Verbindung.

1. Substanz = gr 0,1625 lieferten:
16,2 ccm Stickstoff bei 18° und 720 mm.

Daraus berechnen sich = 10,90 Proz. Stickstoff.

Nach der Formelgleichung:



wurde die Anhydroverbindung erwartet, aus welcher sich jedoch = 9,40 Proz. Stickstoff berechnen.

Eine zweite Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz = gr 0,1488;
erhaltene Stickstoffmenge 14,6 ccm bei 19° und 721 mm.

Daraus berechnen sich = 10,75 Proz. N.

Nach diesen beiden Analysen kann die erwähnte Anhydroverbindung nicht vorliegen.

Elementaranalysen der Verbindung:

1. 0,1476 gr Substanz ergaben:
Wasser = 0,0956 gr = 0,01062 gr H = **7,25** Proz.
Kohlensäure = 0,3806 gr = 0,1038 gr C = **70,32** „

2. 0,2019 gr Substanz ergaben:
Wasser = 0,1356 gr = 0,0151 gr H = **7,46** Proz.
Kohlensäure = 0,5225 gr = 0,1425 gr H = **70,58** „

Zusammenstellung der Analysen:

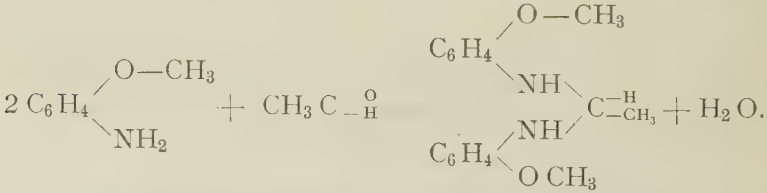
| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| N = | 10,90 Proz.; | 10,74 Proz.; | — | — |
| C = | — | — | 70,32 Proz.; | 70,58 Proz. |
| H = | — | — | 7,25 „ | 7,46 „ |

Die Anhydroverbindung verlangt:

N = 9,40 Proz.; C = 72,48 Proz.; H = 7,36 Proz.

Also kann die erhaltene Verbindung nicht die erwartete Anhydroverbindung sein.

Da sich beim Verdunsten des Äthers starker Aldehydgeruch bemerkbar machte, so lag die Annahme nahe, dass nicht aller angewandter Aldehyd in Reaktion getreten ist. Es drängte sich daher die Vermutung auf, dass nur etwa die Hälfte des Aldehyds nach folgender Formelgleichung zur Reaktion gelangte:



Diese dadurch entstehende Verbindung würde den von Eibner näher beschriebenen Diphenaminverbindungen entsprechen. Für obige Formel berechnen sich:

N = 10,66 Proz.; C = 70,45 Proz.; H = 7,34 Proz.

Diese Zahlen stimmen mit den vier Analysenresultaten überein. Deshalb ist bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf o-Anisidin eine Diphenaminverbindung gebildet worden.

Zur weiteren Bestätigung wurde der Versuch gemacht, ob dieselbe Verbindung entsteht, wenn man nach dem Verfahren von Eibner zur Darstellung der Diphenaminverbindung verfährt. Zu diesem Zwecke wurde nur die Hälfte des berechneten Aldehyds (etwas weniger als 2 gr) mit der gleichen Menge o-Anisidin (10 gr) wie im vorigen Versuch, in Anwendung gebracht, so dass jetzt auf 2 Moleküle Anisidin 1 Molekül Acetaldehyd trifft. Bei diesem Versuch zeigte sich eine sofortige Ausscheidung von feinen weissen Nadeln, welche mit Alkohol gereinigt, denselben Schmelzpunkt — 103° als die zuerst dargestellte Verbindung zeigten; also sind beide identisch. Beim Abwiegen der entstandenen Menge ergab sich die gleiche Anzahl von grs, als das erste Mal bei Anwendung der doppelten Aldehydmenge. Warum hier sofortige Ausscheidung der Verbindung stattfindet, während beim ersten Versuch erst beim Verdunsten des Äthers dieselbe eintrat, erklärt sich dadurch, dass das erste Mal die Diphenaminverbindung im überschüssigen Aldehyd gelöst blieb. Diese Lösung mag sogar die anfangs erwartete Anhydroverbindung enthalten, doch konnte diese Verbindung auch nicht in der Kälte daraus kristallisiert erhalten werden.

In gleicher Weise, wie von Eibner angegeben, lässt sich an diese Diphenaminverbindung Blausäure anlagern und zwar unter Ausscheidung von o-Anisidin. In Aldehydlösung findet beim Anlagern von Blausäure keine Anisidinausscheidung statt.

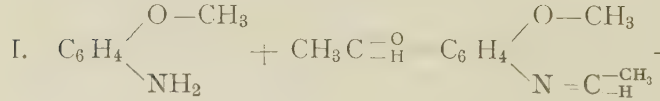
### B. Darstellung des Nitrils durch Blausäure-Anlagerung.

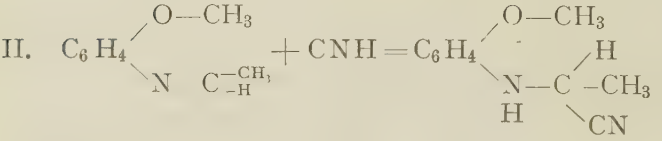
Der Versuch wurde unter Übergehung der Anhydroverbindung angestellt. 10 gr o-Anisidin wurden in Äther gelöst, mit 5 gr konz. Blausäure (vierfach berechnete Menge) versetzt und dazu langsam unter Eiskühlung tropfenweise

4 gr Acetaldehyd zugegeben. Nach einigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in eine Kristallisierschale gegossen und der Äther abgedunstet. Dabei scheiden sich allmählich schöne Kristalle des Nitrils ab, welche noch schwach vom überschüssigen o-Anisidin gefärbt sind. Dieselben wurden vollständig abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, wobei Entfärbung durch Entfernung des Anisidins stattfand. Das Nitril wurde dadurch rein weiss erhalten; will man es noch umkristallisieren, so geschieht es am besten aus warmem alkoholhaltigem Wasser.

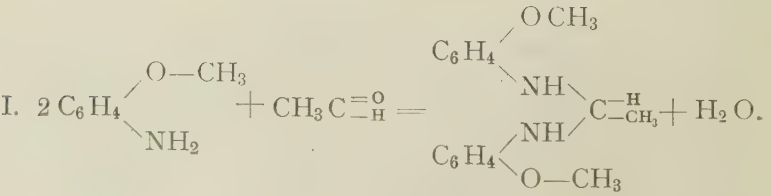
Das Nitril zeigt Glasglanz, ist ziemlich hart und an der Luft vollständig beständig. Es schmilzt bei 69° glatt, ohne sich zu zersetzen. Im kalten Wasser vollständig unlöslich, leichter im heissen Wasser; schwer in Alkohol, sehr leicht in Äther löslich.

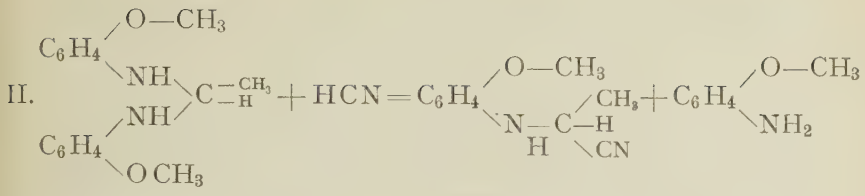
Verlauf der Reaktion:





In diesen Formelgleichungen wurde angenommen, dass sich in der Aldehydlösung die Schiff'sche Base befindet. Andernfalls würde der Prozess in folgender Weise verlaufen:



II. 

Auf 2 Moleküle des nach II. ausgeschiedenen o-Anisidin wirkt dann wieder 1 Molekül des überschüssigen Aldehyds nach I. unter Bildung von neuer Diphenaminverbindung, welche dann wieder nach II. mit Blausäure unter Nitrilbildung zerlegt wird. Auf diese Weise entstehen die gleichen Endprodukte, Nitril und Wasser, wie die ersten Formelgleichungen ausdrücken.

Analysen des Nitrils:

Elementaranalyse:

0,2491 gr Substanz ergaben:

0,1549 gr Wasser = 0,0172 gr H = 6,91 Proz. H;
0,6226 gr Kohlensäure = 0,1698 gr C = 68,16 „ C.

Stickstoffbestimmung:

0,2167 gr Substanz lieferten:

31,9 ccm N bei 21° und 725 mm

N = **16,04** Proz.

Berechnete Proz.:

N = 15,91 Proz.; C = 68,18 Proz.; H = 6,82 Proz.;

Gefundene Proz.:

N = 16,04 Proz.; C = 68,16 Proz.; H = 6,91 Proz.

Aus den Analysenresultaten ergibt sich, dass das erwartete Nitril vorliegt.

Die Ausbeute des Nitrils kann als eine quantitative bezeichnet werden.

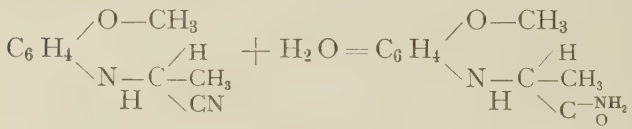
10 gr Anisidin lieferten 12,5 gr Nitril (rein), während theoretisch etwas mehr als 13 gr erhalten werden sollten.

C. **Darstellung des Säureamids durch Verseifung des Nitrils.**

Das nach B dargestellte Nitril wurde mit der mindestens zwölffachen Menge rauchender Salzsäure versetzt und ca. 24 Stunden damit stehen lassen. Dabei löst sich schliesslich alles Nitril auf. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak im Überschuss daraus das Säureamid gefällt. Die Fällung kann auch mit Natriumkarbonat durchgeführt werden, doch darf dabei keine Erwärmung eintreten, weil sonst Verseifung zur Säure stattfindet. Das Amid fällt als feinflockiger weisser Niederschlag heraus; dieser besteht aus feinen Nadeln, welche abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurden. Aus heissem Wasser lässt es sich leicht in Nadeln umkristallisieren, welche bei 147° ohne Zersetzung schmelzen.

Das Amid ist schwer wasserlöslich, unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. Mit Säuren bildet es leicht lösliche Salze, in Alkalien ist es in der Kälte dagegen unlöslich; mit Kalilauge gekocht, findet allmähliche Lösung unter Ammoniakentwicklung statt. Dabei ist durch den Verseifungsprozess die entsprechende Säure entstanden.

Reaktionsverlauf:



Der Verlauf geht ziemlich glatt von statten und die Ausbeute ist eine ziemlich gute.

Stickstoffbestimmungen im Säureamid.

0,1969 gr Substanz lieferten:

26,5 ccm Stickstoff bei 20° und 716 mm
= **14,57** Proz. N.

Aus der Formel des Säureamids (Molekulargwt. 194) berechnen sich = **14,43** Proz. N.

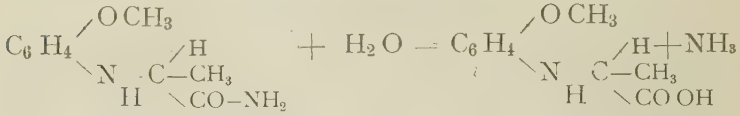
Also ist das erwartete Säureamid entstanden. An der Luft ist dasselbe sehr beständig.

### D. Darstellung der Säure durch Verseifung des Nitrils oder des Amids.

Zu diesem Zwecke wurde das Säureamid in konz. Salzsäure gelöst (das Nitril muss erst damit längere Zeit zur Umwandlung in das Säureamid stehen) und damit auf dem Wasserbad vollständig zur Trockene eingedampft. Um einer vollständigen Verseifung sicher zu sein, kann man nochmals mit Salzsäure aufnehmen und wieder eindampfen. Auf jeden Fall muss schliesslich jede freie Säure entfernt sein, weil durch geringe Mengen freier Salzsäure eine Fällung mit Natriumacetat verhindert wird. Zum Zwecke der Fällung wird mit wenig Wasser aufgenommen und dann tropfenweise Natriumacetatlösung zugegeben. Dabei fällt zuerst eine ölige gefärbte Schmiere aus, von welcher die überstehende Lösung abgegossen wird. Aus letzterer scheidet sich dann beim Stehen die reine Säure in feinen weissen Nadeln aus. Die Schmiere wird bald fest und kann durch Ausziehen mit alkoholhaltigem heissen Wasser noch auf Säure verarbeitet werden. Die Säure lässt sich leicht auf diese Weise umkristallisieren und man erhält sie dann in weissen seidenglänzenden Nadeln, welche glatt bei 119° schmelzen. Dabei findet noch keine Zersetzung statt; erst bei 150° gibt die geschmolzene Masse lebhaft ein Gas ab, welches sich als Kohlensäure nachweisen lässt. Zurück bleibt eine gelbbraun gefärbte ölige Masse, welche nicht mehr erstarrt und sich unzersetzt destillieren lässt.

Die Säure ist schwer löslich im kalten Wasser, leichter im heissen; leicht löslich in Äther und in Alkohol. Mit Säuren bildet sie leicht lösliche Salze; auch in nicht zu verdünnter Essigsäure ist sie löslich; gleichfalls in Alkalien unter Salzbildung löslich; auch Ammoniak gibt ein leicht lösliches Ammonsalz. An der Luft ist die Säure nicht ganz beständig, sie wird allmählich grau-graublau. In alkoholhaltigem Wasser färbt sie sich beim Stehen schneller, als im trockenen Zustande.

Die Verseifung verläuft nach folgender Formelgleichung:



α-o-Anisidopropionsäure.

Analysen zur α-o-Anisidopropionsäure.

1. Elementaranalysen:

1. 0,1856 gr Säure ergaben:
0,1127 gr Wasser = 0,01252 gr H = **6,74** Proz. H;
0,4180 gr Kohlensäure = 0,1140 gr C = **61,43** „ C;

2. 0,1303 gr Säure lieferten:
0,0816 gr Wasser = 0,009055 gr H = **6,95** Proz. H;
0,2916 gr Kohlensäure = 0,07953 gr C = **61,04** „ C.

2. Stickstoffbestimmungen:

1. 0,1747 gr Säure lieferten:
11,8 ccm Stickstoff bei 21,5° und 719 mm
= **7,27** Proz. N.

2. 0,1396 gr Säure lieferten:
9,4 ccm Stickstoff bei 19° und 724 mm
= **7,41** Proz. N.

Aus der Formel der Säure (Molekulargwt. = 195) berechnen sich:

N = 7,18 Proz.; C = 61,54 Proz.; H = 6,67 Proz.

Durch Analyse gefunden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| N = | 7,27 Proz.; | 7,41 Proz.; | — | — |
| C = | — | — | 61,43 Proz.; | 61,04 Proz.; |
| H = | — | — | 6,74 „ | 6,95 „ |

Wenn die Säure eine wirkliche Anisidosäure ist, so muss dieselbe auch mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine Nitrosoverbindung geben.

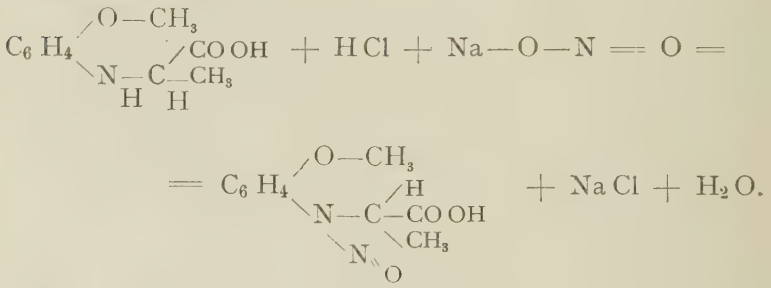
### E. Darstellung der Nitrosoverbindung der Säure.

Eine abgewogene Menge der Säure wurde in wenig überschüssiger Salzsäure gelöst und dazu etwas mehr als die berechnete Menge von Natriumnitrit im gelösten Zustande gesetzt. Die Reaktion muss bei niederer Temperatur ausgeführt werden, da sonst zu schnell Zersetzung des entstehenden Produkts eintritt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich dabei zuerst ölig aus, wird jedoch später beim Stehen fest. Ausser dieser erst öligen, braunrot gefärbten Substanz scheidet sich beim Stehen etwas reine fast nicht gefärbte Verbindung ab; gibt man beim Versuch die Natriumnitritlösung allmählich zu, so scheidet sich mehr von diesen reinen weissen Nadeln der Nitrosoverbindung ab. Ist die Reaktion beendet, so muss so rasch als möglich filtriert und zwischen Filtrierpapier getrocknet werden, da die Verbindung sich sehr leicht mit Wasser zersetzt. Infolge dieser leichten Zersetzlichkeit ist sie auch nur schwer umzukristallisieren. Sie ist schwer in Wasser, Äther und Chloroform löslich; leicht dagegen in Alkohol. Zur Reinigung wird sie am besten aus alkoholhaltigem Wasser umkristallisiert; dabei ist zu bemerken, dass nicht zu hoch erwärmt werden darf, weil sonst leichter Zersetzung eintritt. Die sich beim Erkalten abscheidenden feinen Nadeln der Nitrosoverbindung sind sofort zu filtrieren und zu trocknen. Zweckmässig verfährt man beim Reinigen so, dass man die unreine Nitrosoverbindung in Alkohol löst und daraus durch Verdünnen mit Wasser fällt. Sie erscheint dann als pulvriger, weisser kristallinischer Niederschlag, welcher wieder sofort filtriert werden muss. Einen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, weil bei einer bestimmten Temperatur Zersetzung eintritt. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 120°—125°, wobei sehr lebhafte Gasentwicklung stattfindet, welche mit Verkohlung endet.

Die Nitrosoverbindung ist in Alkalien löslich, dagegen in starken Säuren, wie Salzsäure, unlöslich. Mit konz. Schwefelsäure und Phenol gibt sie die Liebermann'sche

Nitrosoreaktion, welche beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Kalilauge noch stärker hervortritt. Eigentümlich ist die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung mit Wasser oder Alkohol. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch stärker beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Das Gas verbreitet einen angenehmen aromatischen Geruch, welcher bei der trockenen Verbindung nicht bemerkbar ist. An der Luft ist die trockene Verbindung beständig und vollständig geruchlos. In Äther und Chloroform tritt der erwähnte Geruch nicht auf, er scheint eben nur von dem Zersetzungsprodukt der Nitrosoverbindung mit Alkohol oder Wasser herzurühren.

Die Bildung der Nitrosoverbindung wird nach folgender Gleichung stattfinden:



Stickstoffbestimmung der Verbindung:

0,3219 gr Substanz ergaben:

38,2 ccm Stickstoff bei 21° und 727 mm

= **12,68** Proz. N.

Aus obiger Formel berechnen sich: (Molgwt. = 224)

= **12,50** Proz.

Also liegt die erwartete Nitrosoverbindung der *α*-o-Anisidopropionsäure vor.

## II. Darstellung der α-o-Anisidopropionsäure durch Einwirkung von o-Anisidin auf α-Monobrompropionsäure.

### A. Die Säure.

Nach den Versuchen von Vater (Journ. f. pr. Chemie, 29.208) findet die Umsetzung des o-Anisidins mit Monochloressigsäure in wässeriger Lösung durch längeres Kochen am Rückflusskühler sehr glatt statt. Er verwendet dabei 2 Moleküle Amin auf 1 Molekül Säure, um mit Hilfe des zweiten Moleküls Amin die freiwerdende Salzsäure zu binden und das Glycin als solches frei zu erhalten. Da bis jetzt mit Brom-(Chlor)-propionsäure keine diesbezüglichen Versuche angestellt wurden, versuchte ich auf diesem Wege ebenfalls zur Anisidopropionsäure zu kommen. Ein entsprechender Versuch wurde von Nastvogel (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 22.1793 u. Bd. 23.2010) ausgeführt, indem derselbe zwar nicht mit der freien Säure, sondern mit Hilfe des α-Monobrompropionsäureäthylesters durch Kondensation mit Anilin und Verseifung des Esters zur Anilidopropionsäure gelangte.

Der Versuch wurde demgemäss zunächst in folgender Weise durchgeführt:

10 gr o-Anisidin (2 Mol.) wurden mit 7 gr (1 Mol.) α-Monobrompropionsäure mit $^1/_2$ l Wasser zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich nur sehr wenige feine Nadeln abgeschieden, welche den erwarteten Schmelzpunkt 119° zeigten. Dabei ist fast alles o-Anisidin in Lösung gegangen. Mit Kalilauge neutralisiert schied sich keine weitere Säure ab, sondern es fiel dabei das angewandte o-Anisidin wieder aus. Infolge dessen ist auf diesem Wege keine glatte Reaktion zu erreichen. Die Erklärung der ganz geringen Ausbeute bei diesem Versuch liegt in der Reaktionsfähigkeit der Brompropionsäure gegen Wasser. Dieselbe zersetzt sich mit

demselben unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Milchsäure nach der Formelgleichung:

$CH_3 — C\text{-}HBr COOH + H_2O \quad HBr + CH_3 — CHOH COOH.$

Es entstehen daher bei dem vorher angestellten Versuche zum grössten Teile nur die o-Anisidinsalze dieser beiden Säuren, welche mit Kalilauge wieder alles Anisidin abscheiden.

Um eine grössere Ausbeute zu erzielen, muss daher diese Wirkung des Wassers vermieden werden. Der zweite Versuch wurde deshalb in der Weise angestellt, dass 2 Mol. Anisidin mit 1 Mol. Brompropionsäure erst ohne Wasser mitsammen erwärmt wurden und dann mit Wasser ausgekocht. Dabei war die Ausbeute schon eine grössere. Auch durch Erwärmen von 1 Mol. Anisidin mit 1 Mol. Säure bei Gegenwart der berechneten Menge von festen Natriumacetat wurde ein günstigeres Resultat erzielt. Dabei wurde die ganze Masse fest, und es konnte daraus durch Erwärmen am Wasserbade die freigewordene Essigsäure entfernt werden. Das Natriumacetat vertritt dabei die Stelle des zweiten Moleküls o-Anisidin. Doch lieferten auch diese beiden Versuche noch verhältnismässig geringe Ausbeute. Weitaus am besten gelingt die Darstellung auf folgende Weise:

2 Mol. (10 gr) o-Anisidin bringt man mit 1 Mol. (7 gr) Monobrompropionsäure in einen Kolben und setzt ein Steigrohr auf. Dieses wasserfreie Gemisch erhitzt man ungefähr $1^1/_2$ Stunden am Wasserbad, indem man den Kolben in das kochende Wasser taucht. Die erst flüssige Masse wird allmählich fest, und wenn alles in dem festen Zustande übergegangen ist, so ist die Reaktion beendet. Das Produkt lässt man erkalten, zerkleinert es und kocht dann mit Wasser aus. Die heisse Lösung wird filtriert und es scheidet sich dann beim Erkalten mit etwas o-Anisidin verunreinigte Säure ab. Dieselbe kann jedoch leicht durch Umkristallisieren aus heissem, alkoholhaltigen Wasser, ähnlich wie die aus dem Säureamid dargestellte

Säure, rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag glatt bei 119°; bei 150° zersetzt sie sich in gleicher Weise unter Gasentwicklung und Ölbildung. Leicht ist sie löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem. In Säuren und Alkalien löst sie sich unter Salzbildung auf. Auch Ammoniak bildet ein Amonsalz. Sie zeigt daher die ganz gleichen Eigenschaften, als wie die aus dem Säureamide dargestellte Säure.

Reaktion:

Die entstandene Bromwasserstoffsäure verbindet sich dann mit dem zweiten Anisidinmolekül.

Bringt man ein Molekül Anisidin mit einem Molekül *α*-Monobrompropionsäure in ätherischer Lösung zusammen und lässt damit längere Zeit stehen, so bilden sich beim Verdunsten des Äthers schone, kleine durchsichtige Nadeln, welche jedoch an der Luft sehr unbeständig sind. Mit Kalilauge zersetzen sie sich sofort unter Anisidinausscheidung. Es findet daher auf diese Weise keine Kondensation statt, sondern es bildet sich dabei wahrscheinlich das monobrompropionsaure Salz des o-Anisidins.

Stickstoffbestimmung in der nach dem zweiten Verfahren gewonnenen Säure.

1. 0,1977 gr Säure lieferten:
   10 ccm Stickstoff bei 20° und 722 mm

   Daraus berechnet:
   = **7,38** Proz. N.

2. 0,1799 gr Säure ergaben:
   13,2 ccm Stickstoff bei 22° und 718 mm

   Daraus berechnet:
   = **7,18** Proz. N.

Aus der Formel der Säure (Molekulargwt. = 195) berechnen sich:

= **7,17** Proz. N.

Alle Eigenschaften der nach dem zweiten Verfahren gewonnenen Säure, sowie die beiden Stickstoff bestimmungen beweisen, dass dasselbe Produkt, wie durch Verseifung des Säureamids entstanden ist. Zum weiteren Vergleich wurde auch noch die Nitrosoverbindung derselben dargestellt.

### B. **Darstellung der Nitrosoverbindung.**

Hiebei wurde in gleicher Weise, wie früher angegeben, verfahren. Eine bestimmte Menge der Säure wurde in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure gelöst und dazu langsam die berechnete Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung gegeben. Ein Teil scheidet sich sofort ölig aus und wird dann fest, während der andere Teil später in Form feiner Nadeln erscheint. Beim Stehen, namentlich beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol tritt genau derselbe angenehme aromatische Geruch des Zersetzungsproduktes auf, wie es bei der nach dem ersten Verfahren erhaltenen Säure der Fall war. Die Reinigung kann in gleicher Weise stattfinden, und es muss auch hier möglichst rasch getrocknet werden. Zwischen 120—125° findet Zersetzung und Verkohlung statt. Die Nitrosoverbindung ist löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren; schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Die Liebermann'sche Nitrosoreaktion tritt auch hier in charakteristischer Weise ein. Diese Nitrosoverbindung ist daher mit der früher beschriebenen vollständig identisch; auch folgende Analyse führt zur gleichen Formel.

Stickstoffbestimmung in der Nitrosoverbindung:

0,2052 gr Substanz lieferten:
= 23,7 ccm Stickstoff bei 19° und 728 mm
= **12,75** Proz. N.

Die Formel verlangt = **12,50** Proz. N.

## III. Darstellung verschiedener Salze der *α*-o-Anisidopropionsäure.

### A. Darstellung des salzsauren Salzes.

Um mit der Darstellung gleichzeitig auch eine Analyse der entstandenen Verbindung zu verbinden, wurden 0,4777 gr der Anisidopropionsäure in einer Glasschale genau abgewogen und mit einem Überschuss von Salzsäure auf dem Wasserbad vollständig zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit absoluten Alkohol aufgenommen und letzterer im Excikator vollständig verdunsten lassen. Dadurch wurde das Salz vollständig trocken und säurefrei in feinen nadelförmigen Drusen kristallisiert erhalten. Das Gesammtgewicht der Glasschale mit Säure vor der Behandlung mit Salzsäure war = 25,6415 gr und nach derselben = 25,7323 gr; daher fand durch die hinzutretende Salzsäure eine Gewichtszunahme von 0,0908 gr statt oder es sind = **15,97** Proz. Chlorwasserstoffsäure in dem entstandenen Endprodukt gebunden worden.

Aus der Formel berechnen sich = **15,76** Proz H Cl.

Ausserdem wurde noch eine Chlorbestimmung durchgeführt.

0,2418 gr des salzsauren Salzes wurden in Wasser gelöst und ziemlich stark mit Salpetersäure angesäuert; dazu dann Silbernitrat gegeben. Das gebildete und filtrierte Chlorsilber musste ziemlich stark geglüht und nacheinander mit Salpetersäure und Salzsäure behandelt werden.

0,2418 gr Salz ergaben = 0,1514 gr Chlorsilber
= 0,0374 gr Cl = **15,47** Proz. Cl.

Die Formel des Salzes verlangt = **15,31** Proz. Cl.

Öfteres Abdampfen der Lösung des salzsauren Salzes, namentlich Behandlung mit Alkohol, ruft sehr leicht Verschmierung hervor. Die Masse wird nicht mehr fest kristallinisch, sondern bleibt zähflüssig, dunkelgrün-blau gefärbt. Am reinsten wird das Salz durch einmaliges Abdampfen erhalten; anhaltendes Umrühren befördert das

Vertreiben der überschüssigen Salzsäure. Das auf die Weise erhaltene weisse, trockene Salz schmilzt bei 165°. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

In gleicher Weise liess sich auch aus der aus Anisidin und $\alpha$-Monobrompropionsäure gebildeten Anisidosäure ein salzsaures Salz herstellen, welches mit ersterem vollständig identisch ist.

### B. Darstellung eines Kupfersalzes der Säure.

Dasselbe kann nach zwei Verfahren gewonnen werden.

In erster Linie wurde versucht, die freie Säure, welche in heissem Wasser gelöst enthalten war, mit Kupferkarbonat zu neutralisieren. Die Reaktion ging dabei unter starker Kohlensäureentwicklung von statten, und das Kupfersalz schied sich in schönen blauglänzenden kleinen Nadeln aus. Diese waren sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser vollständig unlöslich; ebenfalls unlöslich in Äther und in Alkohol. Mit Säuren lässt es sich leicht zersetzen; gleichfalls zersetzt es sich durch Ammoniak und zwar unter Bildung von Kupferoxydammoniak.

Infolge der Unlöslichkeit des Salzes ist es nicht möglich, es umzukristallisieren. Dasselbe war auch nicht nötig, weil das Salz sehr rein entsteht, nur muss ein Überschuss von Kupferkarbonat vorsichtig vermieden werden, weil überschüssiges Karbonat sehr schwer vom Salze zu trennen ist. Mit Essigsäure gelingt die Trennung sehr schwer, weil auch das Kupfersalz von derselben zersetzt wird. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Salz noch auf einem anderen Wege zu erhalten, was auf folgende Weise gelang:

Durch Neutralisieren von Essigsäure mit Kupferkarbonat wurde eine neutrale Kupferacetatlösung hergestellt. Dieselbe wurde zur, genau mit Kalilauge neutralisierten, Anisidosäure gegeben und damit aufgekocht. Die Säure darf keinen Überschuss von Kaliumhydroxyd enthalten, weil sonst eine Fällung von Kupferhydroxyd bewirkt wird.

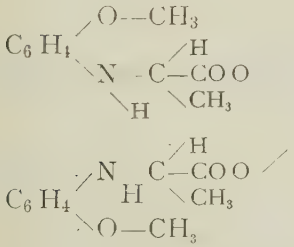
welches schwer vom Kupfersalz zu trennen ist. Ein Überschuss an Anisidosäure hat keine schädlichen Wirkungen. Auf diese Weise erhält man das Kupfersalz zwar nicht so schön kristallisiert, wie nach dem ersten Verfahren, sondern in hellblauen kristallinischen Flocken, welche reines Salz darstellen. In ihren Eigenschaften sind beide identisch. Das Salz hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern es zersetzt sich bei etwa 210° unter Gasentwicklung und Kupferausscheidung. Infolge der reduzierenden Eigenschaften der Säure scheidet sich beim Erhitzen des Kupfersalzes im Glasröhrchen das Kupfer als schöner roter Kupferspiegel ab. Die Kupferbestimmung lässt sich leicht durch Kochen mit Kalilauge durchführen. Die organische Substanz verhindert nicht die Fällung, auch tritt dabei keine Reduktion ein. Es wird dabei alles Kupfer als Kupferoxyd erhalten.

Kupferbestimmungen:

1. 0,1634 gr Kupfersalz lieferten:
   0,0271 gr Kupferoxyd — 0,0229 gr Kupfer
   = **14,02** Proz. Cn.

2. 0,1333 gr Kupfersalz ergaben:
   0,0240 gr Kupferoxyd = 0,0191 gr Kupfer
   = **14,25** Proz. Cn.

Aus der Formel des Salzes:



Cn (Molekulargewt. = 451)

berechnen sich = **13,97** Proz. Cn;
gefunden 1. = 14,02 „ Cn;
2. 14,25 „ Cn;

Daher liegt hier die angenommene Kupferverbindung vor.

C. **Darstellung des Silbersalzes der Säure.**

Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit Ammoniak neutralisiert und der Überschuss von Ammoniak auf dem Wasserbade abgedampft. Diese so erhaltene neutrale Ammonsalzlösung wurde sodann mit Silbernitratlösung versetzt. Es scheidet sich dabei die Silberverbindung als weisser käsiger Niederschlag ab. Der Versuch, durch Erwärmen denselben in Lösung zu bringen und dadurch umzukristallisieren, zeigte sofort die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung. Der Niederschlag schmolz zusammen und wurde schwarz durch ausgeschiedenes Silber; es zeigte sich eben hier wieder die grosse Reduktionsfähigkeit der Anisidosäure. Ein Versuch, durch Trocknen den Niederschlag vor Zersetzung zu bewahren, führte gleichfalls nicht zum Ziele. Die Verbindung scheint stark lichtempfindlich zu sein, denn sie wurde allmählich vollständig in metallisches Silber zersetzt.

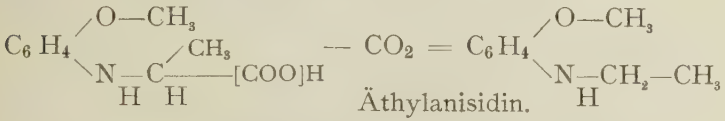
Das frisch gefällte Silbersalz verhält sich ähnlich, wie Chlorsilber; in Säuren ist es unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak; aus letzterer Lösung lässt es sich wieder mit Säuren fällen. Eine Schmelzpunkt- sowie analytische Bestimmung konnten infolge der leichten Zersetzlichkeit nicht durchgeführt werden.

---

## IV. Verhalten der *α*-o-Anisidopropionsäure beim Erhitzen.

Bei der Schmelzpunktbestimmung der Säure wurde die Wahrnehmung gemacht, dass sich dieselbe beim Erhitzen auf etwa 150° unter Gasentwicklung zersetzt. Schliesslich hört die Gasentwicklung auf, und es bleibt ein etwas bräunlich gefärbtes Öl zurück, welches jedoch beim Erkalten nicht mehr erstarrt. Die Untersuchung des entweichenden Gases mit Barytwasser ergab die Bildung

von Kohlensäure. Die Säure spaltet daher bei stärkerem Erhitzen Kohlendioxyd ab. Das entstehende Öl ist daher wahrscheinlich Äthylanisidin:




Äthylanisidin.

### A. Darstellung des freien Äthylanisidins.[1])

Zur Gewinnung desselben wurden etwa 5 gr der Säure in einem Fraktionierkölbchen der trockenen Destillation unterworfen. Beim Erhitzen bis auf 160° fand lebhafte Kohlensäureentwicklung statt; plötzlich steigt das Thermometer über 200°, es beginnt die Destillation des entstandenen Äthylanisidins. Wasserabspaltung tritt keine auf, wie sie bei der trockenen Destillation von Phenylglycin stattfindet. Die Destillation von Äthylanisidin geht längere Zeit zwischen 205°—210° von statten. Steigt die Temperatur höher, so entstehen noch andere Zersetzungsprodukte. Bei 210° wurde die Destillation unterbrochen; der Rückstand ist stark braunschwarz gefärbt und wird beim Erkalten fest. Das Destillat hat einen stark an Anisidin erinnernden, jedoch eigentümlichen Geruch, ist schwach gelb-bräunlich gefärbt. Zur Reinigung wurde mit Äther aufgenommen und mit festem Ätzkali getrocknet. Nach längerem Stehen wird von Ätzkali abgegossen und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein ziemlich reines, nicht unangenehm riechendes Produkt zurück; um dieses vollständig trocken zu erhalten, wurde es in einen Schwefelsäureexsiccator gestellt. Das Äthylanisidin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und leicht löslich in Äther. Der Siedepunkt liegt zwischen 205°—210°.

Stickstoffbestimmungen:

1. 0,1579 gr Äthylanisidin lieferten:
= 14 ccm Stickstoff bei 22° und 718 mm
= **9,56** Proz. N.

---

[1]) Vergl. Diepolder, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 31.495.

2. 0,2811 gr Substanz ergaben:
= 24,8 ccm Stickstoff bei 19° und 710 mm
= **9,49** Proz. N.

Aus der Formel des Äthylanisidins (Molgwt. = 151) berechnen sich:

= **9,27** Proz. N.

Elementaranalysen:

1. 0,2325 gr Substanz gaben:
0,1854 gr Wasser = 0,0206 gr H = **8,86** Proz. H
und 0,6054 gr Kohlensäure 0,1651 gr C **71,01** „ C.

2. 0,1513 gr Substanz lieferten:
0,1213 gr Wasser = 0,0135 gr H = **8,87** Proz. H
und 0,3947 gr Kohlensäure 0,10765 gr C = **71,15** „ C.

Zusammenstellung:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | 9,56 Proz.; | 9,49 Proz.; | — | — |
| Kohlenstoff | — | — | 71,01 Proz.; | 71,15 Proz. |
| Wasserstoff | — | — | 8,86 „ | 8,87 „ |

Berechnet: N = 9,27 Proz. C = 71,52 Proz. H = 8,61 Proz.

Das Minus von Kohlenstoff ist vielleicht aus der Beimengung von etwas Äthylamidophenol erklärlich. Dafür spricht auch die Thatsache, dass eine Probe in Wasser suspendiert mit Eisenchlorid eine starke dunkelviolette Färbung gab. Ein Versuch, dasselbe zu entfernen, wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Das durch trockene Destillation erhaltene Produkt wurde nicht gleich mit Äther aufgenommen, sondern vorerst mit kalilaugehaltigem Wasser geschüttelt. Das Äthylanisidin ist darin unlöslich, während sich vorhandenes Phenol als Kaliumsalz lösen sollte. Nach dieser Behandlung wurde mit Äther ausgeschüttet, getrennt, und mit festen Ätzkali getrocknet. Die weitere Verarbeitung ist die gleiche, wie vorher. Vollständig reines Produkt wurde auch dadurch nicht erreicht.

### B. Darstellung des salzsauren Äthylanisidin.

Etwa 2 gr des Äthylanisidins wurden in Salzsäure gelöst (leicht löslich) und am Wasserbad zur Trockene eingedampft. Nachdem die Säure vollständig vertrieben worden war, wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, in welchem das Salz nicht ganz leicht löslich ist. Hierauf wurde es in den Exsiccator gestellt, wobei sich nach längerem Stehen schöne, grössere Kristalle des Salzes ausschieden. Im überschüssigen Alkohol blieb eine schmierige Masse gelöst. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Sie sind rein weiss, durchsichtig, zeigen schönen Glasglanz und sind ziemlich hart. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°. Im Wasser sind sie leicht, in Alkohol schwerer und in Äther unlöslich. Von Alkalien wird das salzsaure Äthylanisidin unter Abscheidung von freier Base zersetzt.

In dem Salze wurde mit Silbernitrat eine Chlorbestimmung ausgeführt. Die Analyse bereitet einige Schwierigkeit, weil beim Erwärmen die Base auf das entstandene Chlorsilber, welches zuerst rein gefällt wird, eine reduzierende Wirkung ausübt. Doch hat dieselbe keine nachteilige Folgen, man wäscht das Chlorsilber mit Alkohol aus, trocknet und glüht; behandelt das Chlorsilber mit Salpetersäure und hierauf mit Salzsäure. Dadurch wird reduziertes Chlorsilber zurückgebildet.

0,1903 gr Äthylanisidinchlorid gaben:
0,1493 gr Chlorsilber = 0,03624 gr Cl

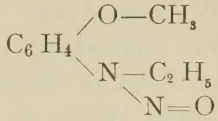
= **19,04** Proz. Cl.

Die Formel verlangt: = **18,93** Proz. Cl.

### C. Darstellung der Nitrosoverbindung des Äthylanisidins.

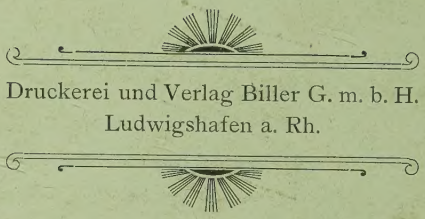
Versetzt man die salzsaure Lösung des Äthylanisidins mit Natriumnitrit, so scheidet sich die Nitrosoverbindung als gelbbraunes Öl ab, welches nicht erstarrt. Dieses Öl

gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoreaktion und stellt wahrscheinlich die Verbindung:



Nitrosoäthylanisidin

dar.



Druckerei und Verlag Biller G. m. b. H.
Ludwigshafen a. Rh.